PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-201174

(43) Date of publication of application: 15.07.2003

(51)Int.Cl.

CO4B 35/49 H01L 41/083 H01L 41/187

(21)Application number: 2002-091697

(71)Applicant: MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing:

28.03.2002

(72)Inventor: TANAKA TOMOYA

TOKASHIKI RYOJI SAKAKI CHIHARU KIMURA MASANORI

(30)Priority

Priority number: 2001337598

Priority date: 02.11.2001

Priority country: JP

(54) MULTILAYER TYPE PIEZOELECTRIC CERAMIC ELEMENT AND MULTILAYER TYPE PIEZOELECTRIC ELECTRONIC PART OBTAINED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer type piezoelectric ceramic element in which the change of a mechanical quality coefficient Qm can be suppressed even if there is a difference in multilayer structure.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic used for a piezoelectric ceramic element having an internal electrode layer has a Perovskite type crystal structure, and consists of the elements of Pb, Zr and Ti, a Cr element, at least one kind of element selected from Na, K, Ca, Ba, Sr, La, Nd, Bi, Co, Ni, Mg, Cr, Sn, Nb, Sb, Ta and W, and elements contained as inevitable impurities. When the deviation of an electric charge to the equilibrium of the piezoelectric ceramic is defined as &Zgr;=[(A3-A1)+[(2×B6) + B5-B3-(2×B2)]]×e (C) (to the total number 1 of the elements in the B site, A1 is the molar ratio of the univalent elements in the A site; A3 is the molar ratio of the trivalent elements in the A site; B2 is the molar ratio of the bivalent elements in the B site: B3 is the molar ratios of the trivalent elements in the B site; B5 is the molar ratio of pentavalent elements in the B site; and B6 is the molar ratio of the hexavalent elements in the B site), 0.017≤&Zgr;/e≤0.028 is satisfied in the case Cr is contained, and 0.008≤&Zgr;/e≤0.017 is satisfied in the case Co, Ni, and Mg are contained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Date of extinction of right]

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(川)特許出顧公開發号 特開2003-201174 (P2003-201174A)

(43)公開日 平成15年7月15日(2003.7.15)

(51) Int.CL'	級別記号	FΙ		テーマユード(参考)
C04B	35/49	C04B	35/49	A 4G031	
H01L	41/083	H01L	41/08	S	
	41/187		41/18	101D	

審査詞求 未請求 請求項の数4 OL (全 12 頁)

株式会社村田製作所
and a first and a
京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(72) 発明者 田中 知也
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内
(72) 発明者 被嘉敷 獄之
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所內
(72) 発明者 耕 千春
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所內

(54) 【発明の名称】 積回型圧電体セラミック素子およびそれを用いた積回型圧電体電子部品

(52)【要約】

【課題】 病層構造に違いがあっても、機械的品質係数 Qmの変化を抑制できる積層型圧電体セラミック素子を 提供する。

【解決手段】 内部電極層を有する圧電体セラミック素 子に用いる圧電体セラミックが、ペロブスカイト型結晶 構造を有し、かつPb, Zr, およびTiの元素と、C r元素と、Na. K, Ca. Ba, Sr, La. Nd, Bi. Co, Ni, Mg. Cr, Sn. Nb, Sb, T a、Wから選ばれる少なくとも1種の元素と、不可避不 絶物として含まれる元素とで構成され、この圧電体セラ ミックの平衡状態に対する電荷のずれを
ちゃ [(A」- A_1) + { (2×B₁) +B₂-B₃-(2×B₂) }] × e (C) (Bサイト元素の総数1に対し、A,: Aサイ トの1価元素モル比、A,: Aサイトの3価元素モル 比、B、: Bサイトの2価元素モル比、B、: Bサイトの 3 個元素モル比。B: : Bサイトの5 個元素モル比、 B。: Bサイトの6個元素モル比)と定義したとき、C rを含む場合は0.017≦を/e≦0.028.C o、Ni, Mgを含む場合は0.008≦を/e≦0.

017とする。

(2)

【特許請求の範囲】

【語求項1】 圧電体セラミック層と、内部電極層とが 積層されてなる積層型圧電体セラミック素子であって、 前記圧電体セラミック層が、ABO、で表されるペロブ スカイト型結晶構造を有し、かつAサイトに含有される Pb元素と、

1

Bサイトに含有される2r元素およびTi元素と、 Bサイトに含有される3個元素としてのCェ元素と、 Aサイトの1 備元素としてのNa、Kのうち少なくとも 1種、Aサイトの2価元素としてのCa、Ba、Srの 19 Bs:前記Bサイトの5価元素の総モル比 うち少なくとも1種、Aサイトの3個元素としてのL a、Na、Biのうち少なくとも1種、Bサイトの4価 元素としてのSn、Bサイトの5価元素としてのNb. Sb. Taのうち少なくとも1種、およびBサイトの6 価元素としてのW、から遺ばれる少なくとも1種の元素 と、を含有する圧電体セラミックからなり、

前記圧電体セラミックにおいて、Aサイトを2個、Bサ イトを4価としたときの平衡状態に対する電荷のずれを $\xi = [(A_2 - A_1) + \{(2 \times B_6) + B_5 - B_1\}] \times$ e (C)

ただし、Bサイト元素の総数を1としたとき

A1: 前記Aサイトの1価元素の総モル比

A, : 前記Aサイトの3価元素の総モル比

B,:前記Bサイトの3価元素の総モル比

B、前記Bサイトの5価元素の総モル比

B。: 前記Bサイトの6価元素の総モル比

e:素電筒(1.60×10⁻¹⁹(C))

と定義したとき、专/eが、

0. $017 \le \xi / e \le 0.028$

であることを特徴とする積層型圧電体セラミック素子。 【請求項2】 前記を/eが、

 $0.021 \le \xi / e \le 0.028$

であることを特徴とする請求項1に記載の積層型圧電体 セラミック素子。

【語求項3】 圧電体セラミック層と、内部電極層とが 積層されてなる積層型圧電体セラミック素子であって、 前記圧電体セラミック層が ABO,で表されるペロブ スカイト型結晶構造を有し かつAサイトに含有される Pb元素と、

Bサイトに含有される2r元素およびT:元素と、 Bサイトに含有される2個元素としてのCo, Ni, M gのうち少なくとも1種の元素と、

Aサイトの1個元素としてのNa, Kのうち少なくとも 1種、Aサイトの2価元素としてのCa, Ba、Srの うち少なくとも1種、Aサイトの3個元素としてのL a、Nd、Biのうち少なくとも1種、Bサイトの4価 元素としてのSn、Bサイトの5価元素としてのNb, Sb、Taのうち少なくとも1種、およびBサイトの6 価元素としての♥、から遊ばれる少なくとも1種の元素 と、を含有する圧電体セラミックからなり、

前記圧電体セラミックにおいて、Aサイトを2価、Bサ イトを4価としたときの平衡状態に対する電荷のずれぐ

 $\xi = \{ (A_2 - A_3) + \{ (2 \times B_4) + B_5 - (2 \times B_5) + B_5 - (2 \times B$ B₂} }] × e (C)

ただし、Bサイト元素の総数を1としたとき

A.: 前記Aサイトの1価元素の総モル比

A,:前記Aサイトの3価元素の総モル比

B、: 前記Bサイトの2価元素の総モル比

B。: 前記Bサイトの6価元素の総モル比

e:素電筒 {1.60×10⁻¹ (C})

と定義したとき、专/eが、 0. 008≦ζ/e≦0. 017

であることを特徴とする積層型圧電体セラミック素子。

【請求項4】 前記を/eが、

 $0.012 \le \zeta \le 0.017$

であることを特徴とする請求項3に記載の積層型圧電体 セラミック素子。

20 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、積層型圧電体セラ ミック素子、特に内部電極と圧電体セラミック層とを一 体焼成することによって得る箱層型圧電体セラミック素 子に関する。

[0002]

【従来の技術】従来より、アクチュエータやトランス等 に用いられる圧電体には、 チタン酸ジルコン酸鉛(以 下、P2Tとする)を主成分とする圧電体セラミックが 30 広く知られており、その構造として、この圧電体をラミ ック内に内部電極を理設して積層型圧電体セラミック素 子とするものがある。

【0003】とのようなPZTを主成分とする圧電体セ ラミックとしては、圧電特性改善のために、Pbの一部 をCa, Sr、Baで置換したり、PbT:O,-Pb $2rO_1-Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_2$, PbT_1O_1-P bZrOz-Pb (Mg,/zNb,/z) Ozとなるような3 成分系の複合ペロブスカイト型酸化物がよく用いられて いる。また、PSTを主成分とする圧電体セラミックを 40 綺層するときに用いられる内部電極としては、Agまた はAg-Pd合金が用いられている。

【()()()4】一般的に上記積座型圧電体セラミック素子 を作製するにあたっては、まず仮焼粉末からなる圧電体 セラミック材料とバインダーとを混合し、得られたスラ リーをシート状に成形してグリーンシートとする。次 に、このグリーンシート上に所望のパターンとなるよう に内部電極ペーストを印刷し、これらを圧着した後、グ リーンシートと内部電極ペーストとを一体焼成するとい う方法が採られている。

50 [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の ように圧電体セラミック材料と内部電極とを一体焼成さ せて積層型圧電体セラミック素子を得ると、補層体の層 数や1層あたりの厚さ等の積層構造の違いによって、特 に機械的品質係数Qmが変化するという問題があった。 【0006】本発明の目的は、補層体の層数や1層あた りの厚さ等といった綺層構造に違いがあっても、機械的 品質係数Q血の変化を抑制できる積層型圧電体セラミッ ク素子を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような目 的に鑑みてなされたものである。本願第1の発明の論層 型圧電体セラミック素子は、圧電体セラミック層と、内 部電極層とが積層されてなる積層型圧電体セラミック素 子であって、前記圧電体セラミック層が、ABO,で表 されるペロブスカイト型結晶構造を有し、かつAサイト に含有されるPb元素と、Bサイトに含有されるZr元 素およびT!元素と、Bサイトに含有される3個元素と してのCr元素と、Aサイトの1価元素としてのNa, Kのうち少なくとも1種。Aサイトの2価元素としての「20」ただし、Bサイト元素の総敷を1としたとき、A.:前 Ca. Ba, Srのうち少なくとも1種、Aサイトの3 価元素としてのLa, Nd、Biのうち少なくとも1 程、Bサイトの4価元素としてのSn. Bサイトの5価 元素としてのNb、Sb、Taのうち少なくとも1種、 およびBサイトの6価元素としてのWから選ばれる少な くとも1種の元素とを含有する圧電体セラミックからな り、前記圧電体セラミックにおいて、Aサイトを2価、 Bサイトを4個としたときの平衡状態に対する電荷のず れを

 $\xi = [(A_1 - A_2) + \{(2 \times B_4) + B_2 - B_3\}] \times$ e (C)

ただし、Bサイト元素の総数を1としたとき、A1:前 記Aサイトの1個元素の総モル比、A」:前記Aサイト の3 価元素の総モル比、B,:前記Bサイトの3 価元素 の総モル此、B、: 前記Bサイトの5 価元素の総モル 此、B。: 前記Bサイトの6 価元素の総モル比、e:素 電荷(1.60×10-19(C))と定義したとき、\$ /eが、0.017≦5/e≦0.028であることを 特徴とする。

【0008】上記のような組成にすることによって、箱 40 層構造に違いがあっても、機械的品質係数Qmの変化率 を35%以内に抑制できる。

【0009】また、本願第2の発明の積層型圧電体セラ ミック素子は、第1の発明の綺麗型圧電体セラミック素 子におけるな/eが、0.021≦&/e≦0.028 であることを特徴とする。

【0010】上記のような組成にすることによって、箱 屋構造に違いがあっても、機械的品質係数Qmの変化率 をさらに25%以内に抑制できる。

ミック素子は、圧電体セラミック層と、内部電極層とが 積層されてなる積層型圧電体セラミック素子であって、 前記圧電体セラミック層が、ABO,で表されるペロブ スカイト型結晶構造を有し、かつ Aサイトに含有され るPb元素と、Bサイトに含有されるZr元素およびT ! 元素と、Bサイトに含有される2個元素としてのC o、Ni, Mgのうち少なくとも1種の元素と、Aサイ トの1価元素としてのNa、Kのうち少なくとも1種、 Aサイトの2個元素としてのCa、Ba、Srのうち少 19 なくとも1種、Aサイトの3価元素としてのLa、N d. B!のうち少なくとも1種、Bサイトの4個元素と してのSn、Bサイトの5個元素としてのNb、Sb, Taのうち少なくとも!種、およびBサイトの6価元素 としてのW、から選ばれる少なくとも1種の元素と含有 する圧電体セラミックからなり、前記圧電体セラミック において、Aサイトを2価、Bサイトを4価としたとき の平衡状態に対する電荷のずれを

 $\xi = \{ (A_1 - A_1) + \{ (2 \times B_6) + B_5 - (2 \times B_6) \}$ B, } }] × e (C)

記Aサイトの1 価元素の総モル比、A」: 前記Aサイト の3 偏元素の総モル比、B。: 前記Bサイトの2 価元素 の総モル比、B、: 前記Bサイトの5 価元素の総モル 比 B。:前記Bサイトの6 価元素の総モル比、e:素 電荷(1.60)×10-19(C))と定義したとき、よ /eが、0.008≦5/e≦0.017であることを 特徴とする。

【りり12】上記のような組成にすることによって、積 層構造に違いがあっても、機械的品質係数Qmの変化率 30 を35%以内に抑制できる。

【りり13】また、本願第4の発明の積層型圧電体セラ ミック素子は、第3の発明の補層型圧電体セラミック素 子におけるな/eが、0.012≦な/e≦0.017 であることを特徴とする。

【①①14】上記のような組成にすることによって、箱 層構造に違いがあっても、機械的品質係数Qmの変化率 をさらに25%以内に抑制できる。

[0015]

【発明の実施の形態】以下、本発明の積層型圧電体セラ ミック素子について説明する。本発明の積層型圧電体セ ラミック素子は、圧電体セラミック層と、内部電極層 と、外部電極とからなる。内部電極層は圧電体セラミッ ク層に短設されており、積層型圧電体をラミック素子の 側面ないしは端面に引き出されている。なお、異なる極 性に接続される内部弯極をそれぞれ異なる面に引き出し てもよいし、同一面上に引き出してもよい。後者の場 台、外部電極は同一面上に2つ電気的に独立するように 形成されることになる。外部電極は積層型圧電体セラミ ック素子の蝶面ないし側面に形成され、内部電極と電気 【0011】また、本願第3の発明の積層型圧電体セラ 55 的に接続されている。外部電極の形状および形成位置

(4)

は、その電子部品の実装形態に合わせて決定されればよ く、特に限定されるものではない。

【0016】本発明の補層型圧電体セラミック素子にお ける圧電体セラミック層を構成する圧電体セラミック は、PhTiO,-Ph2rO,を主成分としており、ペ ロブスカイト型結晶構造を有している。なお、A/Bは 化学量論化である1に限定するものではなく、必要に応 じて適宜変動させることができるが、0.97~1.0 3とすることが好ましい。また、このうちAサイトにあ てのLa、Nd、Biから遊ばれる元素で置換してもよ Ļ.

[0017] また、BサイトにあたるZr, Tiは、2 価元素としてのCo、Ni、Mgもしくは3価元素とし てのCrの元素で置換されているほか、4個元素として のSn、5価元素としてのNb、Sb、Ta、6価元素 としての♥から遊ばれる元素で置換してもよい。ただ し、積層構造の違いによる機械的品質係数(Qm)の変 化率を3.5%以下に抑えるために、3.価元素としてのC rを含んで置換した場合は、Aサイトを2価、Bサイト 20 3価元素の化合物) を4価として考えたときの4/eが0.017~0.0 28となるように、2価元素としてのCo, Ni. Mg を含んで置換した場合は、Aサイトを2価、Bサイトを 4個として考えたときの4/eが0.008~0.01 **7となるように置換しなければならない。また、上記範** 鬪にあって、Bサイトの5個元素としてSりを含まない。 場合は、上記機械的品質係数 (Qm) の変化率が25% にまで抑えることができる。

【0018】さらに、前者においてよ/eが0.021 ~0.028の範囲にある場合、後者においてよ/eが 30 入るZr, Ti以外の元素。 (). () 12~(). () 17の範囲にある場合は、例えBサ イトの5価元素としてSbを含んでいたとしても、積層 構造の違いによる機械的品質係数(Qm)の変化率が2 5%以下に抑えられ、さらに好ましい。なお、ここでい う電荷のずれなどは、上記元素群の間における電荷のず れを指し、平衡状態とはこの電前のずれな=①の状態を 指す。すなわち、上記元素群以外の元素が添加されてい たとしても、上記元素群以外の元素は、本発明の効果に 直接関係しないものなので、電面のずれぞに影響を及ぼ す元素として考えないものとする。

【①①19】また、圧電体セラミックには、一般的にM n、Fe等の元素が添加されたり、Si, Al、Cl等 の不可避不純物が含まれたりするが、これらの元素は、 電気機械結合係数等の圧電特性に悪影響を与えない程度 に含有していても構わない。なお、ことでいう不可避不 絶物とは、一体無成によって圧電体セラミック層に拡散 した内部電極構成元素およびその含有量が圧電セラミッ ク全体の200ppm未満の元素を指す。

【0020】本発明の領層型圧電体セラミック素子にお ける内部電極層は、圧電体セラミック層間に理設されて 50 処理を施した。この後、150~280℃の熱処理を加

おり、圧電体セラミックと一体的に競結されてなる。ま た。その組成はAg、Pd、Pt、Ag-Pd合金、A g-Pt合金等が挙げられる。なお、Agの融点は約9 60°Cと低いため、セラミックの組成によってはセラミ ックの焼結温度の方が高くなってしまう。したがって、 より融点の高いAg-Pd合金を用いることが好まし

[0021]

【実施例】以下、本発明の積層型圧電体セラミック素子 たるPbは、1価元素としてのNa、K、3価元素とし 10 および積層型圧電体セラミック電子部品について、さら に具体的に説明する。

〈実能例 』)まず、出発原料として以下のものを準備し

(1) PbO. ZrO₂, T₁O₂(主成分)

(2) Na,O, K,O (Aサイトに入る1 価元素の化合

(3) CaCO, BaCO, SrCO (Aサイトに 入る2価元素の化合物)

(4) La,O₂、Na,O₂、B₁,O₂ (Aサイトに入る

(5) Cr₂O₂(Bサイトに入る3 値元素の化合物)

(6) SnO2 (Bサイトに入る4価元素の化合物)

(7) Nb,O₁、Sb,O₂、Ta,O₁ (Bサイトに入る 5 価元素の化合物)

(8) WO。(Bサイトに入る6 偏元素の化合物) これらを一般式(!)において、表1~4に示すように 各出発原料を秤量し、圧電体材料とした。

 $\{Pb,\alpha_*\}$ $\{Zr,T_1,\mathcal{B}_*\}$ $\{O_*\cdots\{I\}\}$

(αはAサイトに入るPb以外の元素、βはBサイトに

x + y + z = 1)

それぞれの圧電体材料について、純水を添加してボール ミルにより湿式混合した後、脱水、乾燥させて混合粉末 とした。

【0022】次に、得られた混合粉末を800~100 O Cで仮焼し、仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末に、 バインダー、分散剤、界面活性剤、消泡剤、および純水 等を加えて混合し、スラリー状とした後、ドクターブレ ード法にてグリーンシートとした。

40 【0023】得られたグリーンシートに、内部電極用金 属紛末としてAg:Pd=70:30のAg-Pd合金 を含む内部電極ペーストを所塑のパターンとなるように スクリーン印刷したものを積み重ねて圧着し、積層体と した。なお、内部電極3層、内部電極間距離180 µm としたもの(積層体 1)と、内部電極 2 層、電極間距離 370µmとしたもの(積層体2)の2種類を作製し た。次に、得られた綺麗体を1080~1200℃で焼 成し、焼結体を得た。この焼結体の両主面を研磨し、電 極を形成した後、60~150℃の絶縁オイル中で分極

特闘2003-201174

え、底面が15mm×15mmの正方形となるようにカ ットして、病層型圧電体セラミック素子とした。なお、 それぞれの試料における電荷のずれよを以下の式によっ て算出し、な/eを表1、2に示した。

 $\xi = \{ (A_2 - A_1) + \{ (2 \times B_6) + B_5 - B_3 \} \} \times$ e (C)

Bサイト元素の総数を1としたとき

A:: Aサイトの1個元素の総モル比

A,: Aサイトの3 偏元素の総モル比

B」: Bサイトの3個元素の総モル比

*16 【式1】 (積層体1のQm) - (積層体2のQm)×100 (%) (役層体2のQw)

(5)

【1)125】その結果を表3、4に示す。

[0026]

* B。: Bサイトの5価元素の総モル比 B,: Bサイトの6 価元素の総モル比 e:素電筒(1.60×10-17(C)) 上記のようにして得られた積層型圧電体セラミック素子

の機械的品質係数Qmをインピーダンスアナライザによ って測定し、積層体1および積層体2の機械的品質係数 Qmを比べ、変化率(%)を算出した。なお、機械的品 質係数Qmの変化率は以下の式に基づき算出した。

[0024]

【表1】

		9												(5)												特		2	0 0 3 - 2 0 1
	٠/ ٪	· ·		0.013	0.017	0.021	820	0000		0.0	- 6	17000	0.020	1600	160	300	1000	137	36.5	1000	100	1000			1000	A 0.55	0.000 0.000	0.00	0.032	※向は新米項3の範囲外************************************
1			ż	ı		1	ļ	Ť	١	+	+	+	3 6	+	+	1	77.7	1		18	3	800	30.5		ı		Ī		1 23	200 200 200 200 200 200 200 200 200 200
r	1		IB	=	_	ı	1	t	+	-	-	+	0.03	+-	96	_	_	1	150		Т		T	,	1					が変
į	200		SB	1	ı	ŀ	Ī	Ī	7	т	_	_	C.X.3	Т	3	1 6	Ç.9:		2.5	1	1		70'5	5.55 5.55 5.55	35.5	0.00	5.5.5 5.6.6	7	<u>د</u>	₩
		e e	£	3.33	3,33	283	2	22.5	2	_	_	_	0.83	7	33.	63:1	ı	1.7.		٥		ij	ij	ı	4			1	ı	
Į		$(\times 10^{-2} \text{mol})$	So S	1	_	į	Ţ	Ť	╗	-	1	1	7	7	1	1	1	ı	ı	-	1	Ī	1	1	1	ľ	-	ı	1	1
h		×	Ċ	2.08	1.67	š			3	2,08	1.67	9	0.53	200	62:			80.	Ç;	1.25 1.25	3	5	3:3	2.08	1.67	1:20	0.83	X S	0.64	
	1		ВM	\vdash	1	Ī	7	Т	,	1	ī	T	╗	T	T	-	ı	1	1	ار	Ī	1	ij	١	1	1	1		_	I
			Ž	-	,	1		1	1	1		,	1	1	1	ı	ı	ì	1	ı	į	ł	1	ı	1		ı	ı	ì	
	1		္	-	í	,	T	1	,	1	-	ī	1	ij	1	ī	1	i	ī	1	ı	1	1	1	-	ı	1	1	1	
ļ	₽	× × ×	Con	49.0	900	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \		2	9:0	49.0	49.0	49.0	19.0	33.0	49.0	49.0	9.0	49.0	<u>8</u>	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	46.0	49.0	49.0	
ŀ	ž	_ ຄັ		╟	╁	╁	+	┪	┥	Н	Н	\dashv	\dashv	╅	┪	46.8	46.8	48,4	46.4	46.4	47.3	46.4	47.3	45.e	46.0	46.4	46.8	47.1	46.7	
┨	_	<u> </u>	Ē	L	╀	╀	4	-	4	Н	Н	Н	Н	┨	4	4	\dashv	-1	4	4	ᅱ	4	-	Н	Н	-	4	-	Н	
Ì	設	(×10.2	(Gall	000	900		3	9 9	100,0	100.0	100.0	100'0	100.0	0.0	38.0	160,0	160.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.001	100.0	000	100.0	100.0	100.0	
	٦		B	ı	ļ	Ī	-	ı	ı	-	ľ	~	1	ı	ı	1	١	1	1		_	_	1	- 1		1	*	1		
	魯		ž	ľ	•	1	٦		ı	ı	ŀ	_	ı	1	1	ı	-	_	_		1	_		Ŀ	Ŀ	١	١	-	Ŀ	
			8		ا		ı	1	ı	١	ļ	_	i	ì	-	-	=	ı	٦	1		١		Ŀ	1		-	1	1	
÷		(log	3	5			ı	ارا	_	ŀ	ŀ	ı	-	-	-		Ŀ	١	Ŀ		1	ı	1	L	ļ	-	-	1	ŀ	1
ATT	2個	w (× 10 ² -mol)	E.				-	ı	1	ı	ŀ	ļ	ı	-	_		ŀ	ľ	-	ŀ	_	,	Ŀ	ŀ	ŀ	ŀ	<u>'</u>	<u>'</u>	ŀ	
			C ₃	3		-			1		l	Ŀ	1	1	١	ı	ŀ	1	Ŀ	Į,	Ŀ	ŀ	Ŀ	ŀ	ŀ	1	ı		ŀ	1
)施	ļ. [4			ı)	_	ı	ŀ	1	ŀ	ŀ	ı	ľ	ŀ	ľ	ŀ	ŀ	ŀ	L	l	Ŀ	ŀ	ľ	ı	ļ	1	ŀ]
	Ì			ž	ı	ij	1	-	١	١	ļ	ı	ı	Ī	Ŀ	ŀ	ļ	ļ	Ŀ	ŀ	Ŀ	ŀ	Ŀ	اِ	ŀ	Ŀ	ŀ	Ŀ	ľ	<u> </u>
	æ	> ?	26	loan.	3.3	00.00	180.0	0.00	0 001	200	2.00	9	000	100.0	0.00	0.00	100	100.0	0 001	100.0	8	100.0	000	2	100	100.0	100.0	9	8	
-	藝	400	َ_ز	۳,	_			_	_	_			5	10		2	Ŧ	┯	÷	*	÷	Ť	٠					_	_	_1

[0027] [表2]

	1	<u>11</u>											(3	')											ņ	持	男2 12	003	-:	20	· 1	
	_			0.021	0.021	0.021	0 000	100	1,041	0.021	22.0	170.0	0.021	80.5	S.0.0	0.022	0.022	0.022	0.62	200	1700	0.0%		0.021	0,021	1707	74					
Ţ	Ē		≥	_	.67	-	Ť.	t	t	✝	╅	7	7	┪	7	Ť	7	7	7	,	7	,	1	✝	1	1	- 1 2 1 1 3 1 3 1 3 1 3 1 3 1 3 1 3 1 3 1					
İ	٦		Ta	3.33	F	ŀ	†,	†	†	┧	†	,	╗	;	,	1	1	1	1	7	1	1	┪	1	1	,	※回送本発明の範囲を					
ļ	8		85	1	Ī	į		1	1	,	1	1	1	1	,	7	ı	1	1	1	7	1	,	1	ı	1	- \ 					
l		_		ļ		2.33	200	36	3	3.83	2.92	3	3,33	3.33	3.33	3.33	3.83	3.33	333	<u>ښ</u>	3,33	 	8	3.33		3.33	223					
ŀ	\$	2 (× 10 ⁻² mol)	 - 	-	 	t	†	7			1	1		7	1			1		1	1	7	90.2	1	1	7	1					
		X		H	25	2	 	,	ē.	1.87	1.67	1.67	1.67	0,83	- F8	1.67	1.67	<u>.</u>	1.25	1.25	1,25	-	-	1.25	S.	3	1.25					
	=		Mg.	Æ	- -	t	†	1	7	<u> </u>	7	-	7	9	9	7	_	_	-	_	1	7	7	7	7	7	1					
	5萬		Ź	it.	,	ţ,	1	1	1	1	-	-	1	-	1	1	1	_		١		1		7	1	1	1					
	~		8	╬	\	╁	1	╁	+	1	1	-	,	ı	1	ī	_	1	-	-	-	-			,	7	1					
		7	_[_	╂	!	<u> </u>	١	= - - 	ء اء	0.	0.	-	0.60	49.0	19.0	و ا	49.0	0.0	49.0	0.64	0.67	49.0	49.0	49.0	49.0	0. 2. 0. 2.						
ļ	TT.	y y y	<u> </u>	╢	900			\$ 	49.0	49.0	49.0	49.0	Н	-	_	Н	Н	Н	Н	\vdash	H	Н	Н	Н	\dashv	┥	4					
	Ħ	× 5	2 (Z	744	Ç	2 4	? ?	47.1	46.0	46.0	46.4	46.0	46.0	4G.8	46.8	46.0	46.0	46.9	45.4	48.4	46.4	46.4	44.4	46.1	46.4	48.4	44,4					
	級無	Ş.) (E	9 00				<u>9</u>	100.0	0.001	100.0	100.0	100.0	100,0	100.0	100.0	0.001	100.0	0.001	1000.0	0.001	100.0	100.0	98.0	102.0	106.0	100.0					
) 	╬	t	+	+	4	9.40	- 11	0.33	<u> </u>	<u>-</u> Т	- 11	<u></u>	<u> </u>	F	0.50	⊢		<u> </u>	<u>ا</u> ۲	_		_							
	3(11)		1	╬	+	-	-		0.40	L	0.33 0.	_			-		99.0	H	1		-	_			-							
	3		H	╬	ł		-	_		1.20	_	Ц	L	-	┡	0.50	1		┞		╀	ž	-		<u> </u>	-						
,	L		_	ķ	1	7	<u>n</u>	- 6. 승	- 10	-	0	Ε.	<u> -</u>	-	, ,	<u> </u>	-	ľ	_	L	١,	90.		 	<u> </u>	_	H					
マゲイ	票2	≱ °	(X)0 mon	╬	╁	╁		_	L I	ļ.	ŀ	-	 -	-		ļ,	┞	1	0.67 10.	1	٥	_		,	1							
	Š	3	- 1-	3	+	+	-		<u>.</u>	-	-	<u> </u>		,	 -	,	- 1		L	İ.	F	┝		-	1		1					
	\vdash			1	╁	4	4	Ц	Ļ	L		ļ.	Ļ	L	0.50	Ļ	ı	-	о 1	-	Т	┢	╀	,	┝		,					
	166		F	4	╁			0.40 0.40		ᆫ		080	•	92.0	Т	Г	,	╁	╀					╁	,							
	-	<u> </u>		_U	4	7	\neg	_	Г	Т	F	Т	Т	Т	Т	╀	╀	╀	╀	╀	╀	╀	Ł	╀	Ļ	0	e e					
	<u> </u>		01×)		_		_	0.88		_	ᅩ	_	_	90	<u> </u>		_	8	-	_	÷	÷	ŧ	十	H	+	Ħ					
	12.	敬			8	7	28	% %	9	7	8	ä	75	ķ	*	8	2	ş	٤	=	ું	ş	Ę		\$	47	8					

【0028】 【表3】

しくない。

【0029】 【表4】

		ৰ	性	
act Pi	焼成	徒が体1の	積層体2の	
袋号	怎度	Qm .	Qm.	変化率
]	(°C)	000	(4)	(%)
26	1120	179	156	26
27	1100	224	190	18
28	1100	209	187	12
22 29	1200		_	難境技
80	1160	179	156	13
31	1129	189	169	12
32	10B0	158	134	18
39	1100	172	147	16
34	1100	154	143	15
35	1109	188	168	12
36	1120	193	172	1.5
37	1120	151	136	11
38	1120	(52	183	14
39	1100	139	124	13
40	1)40	162	145	12
41	1120	(82	168	15
42	1120	177	357	13
49	1120	187	164	14
44	1100	170	162	12
45	1140_	164	144	14
46	1100	189	163	. 16
47	1120	164	145	13
43	1120	202	180	12
			印度本意	の管則外

 $\{0.03.0\}$ 表 $1\sim4$ に示すように、上記元素を用いて作製した満層型圧電体セラミック素子は、その組み合わせや組成比に関係なく、よ/eが $0.01.7\sim0.02$ 8の範囲にあるものは、2種類の満層体間における機械的品質係数 Q_{10} の変化率が3.5%以内であることがわかる。

【0031】また、ケ/eが0.021~0.028の 範囲にあるものは、さらに上記機械的品質係数Qmの変 化率が25%以下を満足していることがわかる。 14 【0032】一方、試料番号1,6、20のように、を /eが0.017より小さい場合、すなわち平衡状態に 対する電筒のずれが小さすぎる場合は、2種類の積層体 間における機械的品質係数Qmの変化率が35%より大きくなるため好ましくない。また、試料香号5、10, 25のように、よ/eが0.028より大きい場合、すなわち平衡状態に対する電荷のずれが大きすぎる場合 は、圧電体セラミック自体が廃結しにくくなるため好ま

10 【0033】また、本発明の範圍内であるものの。 を / e が 0.021~0.028の範圍から外れている試料 香号2,7,21については、S b を含んでいない試料 香号2を除き、2種類の積層体間における機械的品質係 数 Q m の変化率が25%より大きくなっている。

(実施例2)まず、出発原斜として以下のものを準備した。

- (1) PhO. ZrO, TrO, (主成分)
- (2) Na,O, K,O (Aサイトに入る1 価元素の化合物)
- 20 (3) CaCO, BaCO, SrCO, (Aサイトに 入る2価元素の化台物)
 - (4) La,O₂、Na,O₂、B₁,O₂ (Aサイトに入る 3価元素の化合物)
 - (5)CoCO,, NiO, Mg(OH), (Bサイトに 入る2価元素の化合物)
 - (6) SnO₂ (Bサイトに入る4価元素の化合物)
 - (7) N b , O₁、 S b , O₂、 T a , O₁ (Bサイトに入る 5 個元素の化合物)
 - (8) WO』(Bサイトに入る6個元素の化合物)
- 30 以下、実施例1と同様にして、2 種類の補層型圧電体セラミック素子を得た。なお、それぞれの試料における電荷のずれなを以下の式を用いて算出し、5/eを表5,6に示した。

 $\xi = [(A_1 - A_1) + \{(2 \times B_6) + B_5 - (2 \times B_2)\}] \times e(C)$

Bサイト元素の総数を1としたとき

A、: Aサイトの1 備元素の総モル比

A,: Aサイトの3個元素の総モル比

B2:Bサイトの2偏元素の総モル比

40 B,: Bサイトの5 価元素の総モル比

B。: Bサイトの6 備元素の総モル比

e:素電筒(1.60×10⁻¹⁹(C))

次に、得られた積層型圧電体セラミック素子の機械的品質係數Qmおよび機械的品質係数Qmの変化率を実施例1と同様に測定、算出した。その結果を表7,8に示す。

[0034]

【表5】

(9) 特闘2003-201174 **1**5 16

[0035] 【表6】

		17	,											(1	0)												特	朗 1	_	0	03-26
_	,			0.013	0.013	0.013	0 0 3	0100	212	3 6	0.021	3100		10 U		2016	2,0,0	0.012	0,010	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	010	7		2	英
Ī	E	_	<u>`</u>	ь	0 29	ጕ	١			Ť		Ť	ተ		t	†	1	Ť	7	✝	-	-	1	7	╅	†	†	7	7	-	※同語本巻明の信曲の
ŀ	7		Ta	3.33	F	-	╁	†	+	†	1	+	╁	+	+	╫	+	1	,	1	ı	-	╗	1	1	1	†	†	1		*
1	2		93	3	 -		 	+	†	,	,	†	†	 	†	†	1	1	┪	;	,		1	1	┪	†	,	1	1	1	₩ ₩
ľ	٦		q _N	-		333	200	36	36	2	S. S.	3	200	76.7			3.33	333	23	3.33	33	.33	3.33	2	8	3		3	3	3.33	
ŀ	\$,×30 ⁻² man)	ij	ŀ	 	٢	T	Ŧ	7	Т	┪	Т	Т	T	7	7		1	7	1	-	<u> </u>	=	1	_	ᅬ	T	7	-	1	
	360	×	5	┞-	┝	╀	+	+	+	1	1	╁	+	1	┧	1	+	+		_	1	-		_	1	֡֟֟֟֟֟֟֟֟ ֡	1	1	i	ı	
1	-			⊩		╀	1	4	┧	,	+	┽	┽	+	1	-	_	1	-	_		-	H	-		1	1	1	1	-	
	2個		Ž	r	ł	╁	+	┿	7	4	┪	1	1	+	-	1	-		1	_	ı	-		-		7	_	1	-	,	
	~		S	╠	12	╬	+	7	7	_	0.83	1.25	<u>되</u>	25	1.25	1.25	.83	0.83	1.25	.25	1,25	ö	Ş.	7 0.	Š	25	100	<u>ي</u>	1.04	1.04	1
	_ _	82	1	╬	Ŧ	╁	<u>.</u>	7	┪		П	┪	┪	┪	╗					T	Г	┪	Г	46.0	H	0.0	0.0		0	r	
	u.	Č	Con	45.6				3	69	49.0	49.0	9:0	49.0	8 8	49.0	49.0	49	-19	149	4	┝	├	-	-	Н	49.	Н	4	_	\vdash	1.
	77	2 X X 10-E	2	7 2		200	9	46.6	46.6	46.4	8.9	46.4	46.4	46.8	46.4	46.4	46.8	46.8	46.4	46,4	46.4	99	46.6	46.6	46.6	44.6	46.6	46.6	48,6	44.6	
_	裁組	2-01 X)	200			9.001	3	0.00	190.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100,001	100.0	100.0	100.0	0.00	0.08	0 00	100.0	100.0	100.0	100.0	98.0	102.0	0.00	100.0	
			Т	1	+	╁	╅	-	<u> </u>	0.40	Н	0,40	Н	0.33		Ц-		1	- -	1	8	١,	╁	<u> </u>	-	- []	-	- 11	-	1	1
	3/11			╬	+	+	<u>'</u>	-		40 0		0.40 0.		0.33 0.	-	_	١	-	ŀ	02.0	ļe	┝	ļ	1		1	,	-		,	1
	3,		ŀ	╁	+	4	4	٠,	-	0 0	0	_	1.23		L	1.30	Ļ	╀	ر ا	+	1	╀		1	 	-	-	1	-	- 	1
٠,	\vdash	٦	1		4	+	<u>'</u>	<u>'</u>	_	0	0	10	- 11.	- 10,		Г	i -	╀	١	Т	╀	Ł	1		1.00	1	 	1	١,		1
デ すべ	提2	* × × × × × × × × × × × × × × × × × × ×		, 100	┪			1	-	ŀ		H	_	-	1	├	ļ	╁	ŀ	╀	۱,	Ţ	_	٤	+	ı	-	ļ	ı	١,	1
	2	3	١.	╣		-	<u> </u>			,	-	1	ı	1	<u> </u>	Ļ	ļ	1	<u> </u>	+	ļ	į	5	₽	1	,	ţ,	ı	1,	,	1
	L			2	<u> </u>	-		Ŀ	- -	90	01.0	Ļ	L	١-	1	╁	╄	0.50	<u>,</u>	+	1	ť	<u> </u>	+	1	1	ţ,			ļ	1
	1			e E			_	Ĺ		0 40 V	_		l,	~	8	-	τ	-	T		+	†	+	†	1		 	ļ	۱,	1	1
	-		- 1	-	4	0	L	L	╀	7	Т	т	T	Г	т	Т	Т	Т	╁	+	+	<u></u>	اد داد	, , ,	3 6		8		2.5	2 2	
Ļ	le le	rin	. 61×)	(IQIII	-	100.0	100.0	누	÷	누	8	٠.	÷	÷	8	+	÷	+	+		÷	÷	#	÷	2 S	÷	÷	÷	÷	÷	=
L	報	布	_		2	75	3,	27	8	8	₩	2	6	2	à	6 6	3 8	9	Ö	8	ä	¥.	ခ်	ň Š	38	9	4 3	S	١	ž (č	in.

[0036] [表7] (11)

特闘2003-201174

50

7の問題にあるものは、2種類の荷層体間における機械 的品質係数Qmの変化率が35%以内であることがわか る。

- 【0039】また、ケ/eが0.012~0.017の 範囲にあるものは、さらに機械的品質係数Qmの変化率 が25%以下を満足していることがわかる。

【① 0 4 0】一方、試料番号4 9, 5 4, 6 8 のように、よ/eが①、0 1 2 より小さい場合、すなわち平衡状態に対する電荷のずれが小さすぎる場合は、2 種類の10 補層体間における機械的品質係数 Q m の変化率が3 5%より大きくなるため好ましくない。また、試料番号5 3、5 8, 7 3、8 0 のように、よ/eが①、0 1 7 より大きい場合。すなわち平衡状態に対する電荷のずれが大きすぎる場合は、圧電体セラミック自体が焼結しにくくなるため好ましくない。

【0041】また、本発明の範囲内であるものの、請求 項4の範囲から外れている試料番号50,55、69に ついては、Sbを含んでいない試料番号50を除き、2 種類の領層体間における機械的品質係数Qmの変化率が

20 25%より大きくなっている。

[0042]

【発明の効果】本発明の積層型圧電体セラミック素子は、圧電体セラミック層を構成する圧電体セラミックに C r 元素を含有し、圧電体セラミック層が有している電 前のずれををとしたとき、4/eを平衡状態からり、017~0.028分ドナー側にずらした組成となっているため、積層構造の違いによる機械的品質係数Qmの変化率を35%以下にできる。

【0043】また、上記な/eを平衡状態から0.02301~0.028分ドナー側にずらした組成とすることで、債層構造の違いによる機械的品質係数Qmの変化率を25%以下にできる。

【① ① 4.4】また、本発明の満層型圧電体セラミック素子は、圧電体セラミック層を構成する圧電体セラミック にCo、N・またはMgのうち少なくとも1種の元素を含有し、圧電体セラミック層が有している電前のずれをなとしたとき、4/eが平衡状態から0.008~0.017分下ナー側にずらした組成となっているため、満層構造の違いによる機械的品質係数Qmの変化率を35%以下にできる。

【0045】また、上記な/eを平衡状態からり、012~0、017分ドナー側にずらした組成とすることで、 積層構造の違いによる機械的品質係数Qnの変化率を25%以下にできる。

*印は結束項4つ範囲外

【0037】 【表8】

保証	20.0	炷		
希身	佐成	数層体1の	積層体2の	Qm
ا د. هد	温度	Que	Qm	安化學
	(°C)	(%)	(8)	(%)
74	1120	150	133	16
75	1100	177	154	15
76	1100	300	254	18
77	1120	138	113	20
78	1140	239	187	- 11
79	1140	231	196	18
₩80	1280		_	姓姓紀
.81	1100	190	165	15
82	1120	216	185	1 17
63	1100	146	123	19
84	1120	177	154	15
85	1120	170	145	17
86	1120	188	166	13
87	1120	237	215	10
88	1120	203	186	12
80	1120	228	193	18
80	1100	239	203	17
91	1240	182	168	15
92	1120	185	165	13
93	1120	168	117	14
94	1120	164	141	14
95	1120	175	156	12
<u>£6</u>	1120	168	143	16
97	1100	185	158	17
<u> 58</u>	1140	141	126	12
93	1140	313	187	14

【0038】表5~8に示すように、上記元素を用いて作製した満層型圧電体セラミック素子は、その組み合わせや組成比に関係なく、よ/eが0.008~0.01

(12)

特闘2003-201174

フロントページの続き

(72)発明者 木村 雅典

京都府長岡京市天神二丁目26香10号 株式

会社村田製作所内

Fターム(参考) 40031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA09 AA11 AA12 AA14 AA15 AA16 AA18 AA22 AA23

AA31 AA32 AA34 AA35 BA10

CA08 GA01 GA04 GA06 GA11

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.